

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ОСВОЕНИЯ И
ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ.
ПОДСЕКЦИЯ 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ.**

217

**АНАЛИЗ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В УСЛОВИЯХ
ИЗМЕНЯЮЩЕГОСЯ РАСХОДА ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА**

П.А. Глик¹, В.В. Платонов², К.О. Фефелова¹

Научный руководитель: профессор Е.Н. Ивашкина

¹*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

²*ООО «КИНЕФ» г. Кириши, Россия*

Процесс дегидрирования высших парафинов узкой фракции парафинов C_9-C_{14} предназначен для получения олефинов нормального строения, являющихся основным сырьевым компонентом производства ЛАБ – линейных алкилбензолов. ЛАБ нашли сегодня применение в производстве синтетических моющих средств (СМС) как промышленного, так и бытового назначения. Роль моющих средств в каждом отдельно взятом производстве и на бытовом уровне неоспоримо важна и с каждым годом объемы мирового производства данного продукта динамично возрастают.

Показатели производительности установки получения олефинов во многом определены технологией процесса дегидрирования n -парафинов C_9-C_{14} . Согласно действующей технологии процесс ведется в узком температурном интервале от 467 до 487 °С, при давлении в реакторе 0,18 – 0,22 МПа и расходе сырья – 75 м³/ч. Побочным продуктом процесса является высокомолекулярные полициклические ароматические структуры – кокс. Поскольку процесс дегидрирования является каталитическим, в качестве катализатора используется Pt, нанесенная на Al_2O_3 , то сохранение активности катализатора является важнейшей задачей химиков-технологов в условиях интенсивного коксообразования [2].

С целью снижения скорости побочных реакций используют два технологических приема: применение циркулирующего водородсодержащего газа (ВСГ), а также ввод в реакционную среду деминерализованной воды. Мольное соотношение водород/сырье согласно технологии определено в интервале от 6/1 до 8/1. С учетом специфики реакций дегидрирования целесообразнее вести процесс при более низком давлении, которое создается именно соотношением водород/сырье. При снижении мольного соотношения наблюдается увеличение целевого продукта – олефинов, но наряду с этим отмечается увеличение скорости дезактивации катализатора коксом [1].

При проведении процесса при пониженном мольном соотношении водород/сырье с увеличенным выходом целевого продукта, что определяется концентрацией олефинов в продуктовом потоке, необходимо осуществлять дополнительное введение в реакционную зону деминерализованной воды. На этапе оптимизации процесса дегидрирования было определено, что ВСГ и вода совместно способствуют не только снижению скорости побочных реакций коксообразования, но и разрушению аморфной структуры кокса на поверхности катализатора.

Правильно подобранный и обоснованный режим подачи воды в реактор способствует сохранению активности катализатора на фоне увеличенного выхода олефинов. С данной целью была модернизирована программа, моделирующая процесс дегидрирования, адекватно описывающая работу установки при мольном соотношении водород/сырье – 7/1 [3]. Снижение мольного соотношения до 6/1 при постоянстве прочих технологических параметров вызывает необходимость расчета оптимальной подачи воды в реактор. В ходе усовершенствования программы была определена зависимость подачи воды при пониженном мольном соотношении H_2 /сырье в зависимости от температуры в реакторе и степени дезактивации кокса. С помощью моделирующей системы были выработаны рекомендации по режиму подачи воды в реактор. На основании полученных рекомендаций с использованием модели на действующей установке производства олефинов в ООО «КИНЕФ», г. Кириши был проведен промышленный эксперимент с ноября по декабрь 2014 года.

Эксперимент проводился при пониженном мольном соотношении водород/сырье – 6/1 при увеличенной подаче деминерализованной воды в реактор. Увеличение концентрации олефинов в продуктовом потоке при снижении мольного соотношения H_2 /сырье по модели подтвердились в ходе эксперимента.

Результаты эксперимента и расчета на модели представлены в таблице 1.

Таблица

Результаты расчета на модели и полученные в ходе эксперимента

Дата	Температура, °С	Концентрация олефинов в продуктовом потоке, % масс, при мольном соотношении			Отклонение модели, %
		7/1 (модель)	6/1 (модель)	6/1 (эксперимент)	
17.11.14	477,2	8,51	9,24	9,21	0,31
20.11.14	477,7	8,96	9,58	9,51	0,73
23.11.14	476,8	8,74	9,44	9,35	0,95
26.11.14	477,0	8,66	9,32	9,25	0,75
29.11.14	477,3	8,68	9,38	9,36	0,21
02.12.14	476,8	8,60	9,40	9,32	0,85
05.12.14	477,4	8,66	9,34	9,29	0,53
08.12.14	477,7	8,83	9,25	9,24	0,11
11.12.14	477,3	8,63	9,36	9,27	0,96
14.12.14	476,6	8,52	9,26	9,18	0,86
17.12.14	476,8	8,59	9,28	9,23	0,54

Во время эксперимента температура поддерживалась на относительно постоянном уровне в 477,0 °С. Для такой же температуры строился и прогноз работы реактора и режимы подачи воды. Согласно полученным данным отчетливо видно, что модель адекватно описывает процесс, относительная погрешность расчета от реальных значений не превышает 1,0 %. С другой стороны отчетливо видна разница между концентрацией олефинов в продуктивном потоке при различном мольном соотношении водород/сырье. Среднее значение увеличения концентрации при снижении мольного соотношения за месяц проведения эксперимента находится на уровне 0,7 % масс. При переводе разностей концентраций в увеличенном выходе олефинов на конечный продукт – ЛАБ, производительность по линейным алкилбензолам возросла в среднем с 168 – 173 т/сутки до 178 – 182 т/сутки. То есть увеличение концентрации олефинов в продуктивном потоке на 0,7 – 1,0 % масс. приводит к увеличению производительности установки алкилирования на 7-10 т/сутки, что в пересчете на весь сырьевой цикл – 365 суток - около 2,5 – 3,5 тыс. т дополнительного продукта – ЛАБ. Следует отметить, что эксперимент проводился при незначительном избытке расхода деминерализованной воды в реактор, что в условиях эксперимента является допустимым и необходимым. При оптимальном расходе воды концентрация олефинов в продуктивном потоке оказалась более высокой, что отражается в более высоких значениях модельных концентраций по отношению к экспериментальным.

В ходе проводимого эксперимента не возникло не запланированных сбоев, поэтому было принято решение перевести режим эксперимента в рабочий режим реактора. При этом рекомендуемый расход воды в реактор рассчитывается на модели и регулируется на производстве в зависимости от требуемой концентрации олефинов в продуктивном потоке. В настоящий момент реактор работает на пониженном мольном соотношении водород/сырье – 6/1 и расход воды в реактор составляет 8,5 - 9,0 л/ч, при этом ресурсный цикл катализатора находится на отметке в 360 – 370 суток, то есть сохраняется на прежнем уровне. Концентрация олефинов в продуктивном потоке на начало марта составляет 8,9 – 9,1 % масс., что по сравнению с предыдущим циклом на ту же дату выше на 0,2 – 0,3 % масс. Следует отметить, что температура в реакторе при пониженном мольном соотношении поддерживается на более низком уровне в 478,0 – 479,0 °С против 480,0 – 481,0 °С прошлого цикла на одинаковую дату с момента запуска реактора.

Динамика подачи воды в реактор дегидрирования согласно модели представлена на рисунке 1.

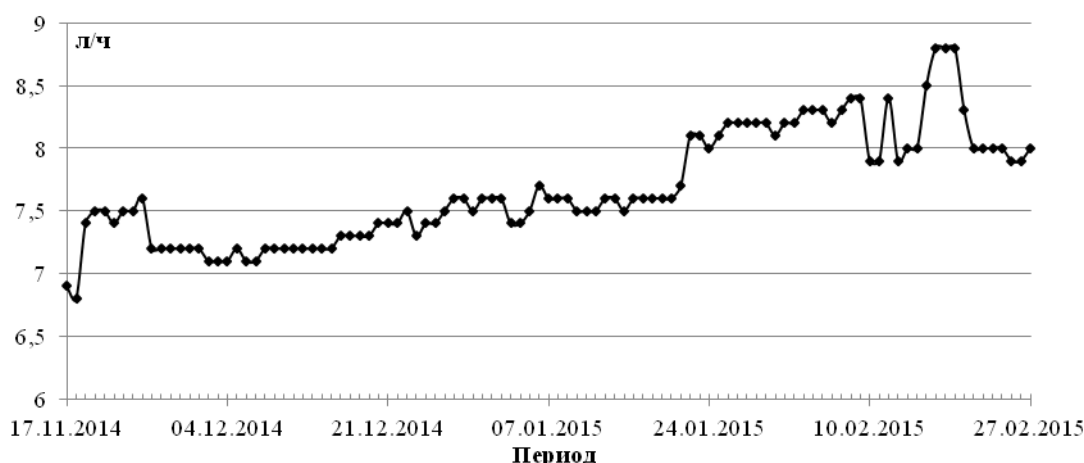


Рис. Динамика подачи воды в реактор дегидрирования

Проведенные исследования работы установки дегидрирования высших парафинов при пониженном мольном соотношении водород/сырье с использованием модели и проведенных промышленных экспериментов позволили увеличить производительность установки по целевому продукту на 0,7 – 1,0 % масс., при этом ресурс работы катализатора остался прежним – на уровне 360 – 370 суток. Сохранение активности катализатора при пониженном мольном соотношении обеспечивается оптимальным расходом воды в реактор. Динамика изменения расхода воды в реактор на протяжении всего цикла осуществляется постепенно с увеличением температуры в реакторе с 4,0 л/ч до 12,0-14,0 л/ч.

Литература

1. Пат. 2486168 РФ. МПК C07C 5/333, C07C 11/02. Способ управления активностью катализатора процесса дегидрирования высших n-парафинов / Козлов И.А., Андреев А.Б., и др. Заявлено 10.04.2012; Оpubл. 27.06.2013, Бюл. № 41. – 10 с.: ил.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Киселёва С.В., Романовский Р.В. Термодинамическая устойчивость коксогенных соединений, образующихся на поверхности платиносодержащих катализаторов дегидрирования, при окислении их водой // Нефтехимия, 2013. – Т. 53. – № 4. – С. 302 – 311.
3. Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Романовский Р.В. Разработка математической модели управления активностью катализатора дегидрирования парафинов в производстве линейных алкилбензолов // Химическая технология, 2014. – Т. 238. – С. 129 – 139.